

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-16973

(P2000-16973A)

(43)公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl.⁷
C 07 C 211/60
217/76
217/78
C 07 D 213/74
271/10

識別記号

F I
C 07 C 211/60
217/76
217/78
C 07 D 213/74
271/10

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数15 O.L (全34頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-113535

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日 平成11年4月21日 (1999.4.21)

(72)発明者 妹尾 章弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(31)優先権主張番号 特願平10-132636

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(32)優先日 平成10年4月28日 (1998.4.28)

(74)代理人 100069877

(33)優先権主張国 日本 (JP)

弁理士 丸島 優一

最終頁に続く

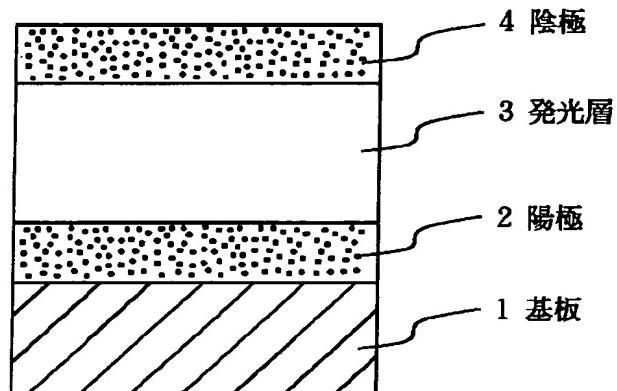
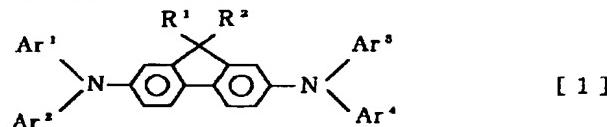
(54)【発明の名称】 新規なトリアリールアミン化合物及び該化合物を用いた発光素子

(57)【要約】

【課題】 有機発光素子については、現状では更なる高輝度の光出力や長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気气体や湿気などによる劣化等の耐久性の面に未だ課題がある。

【解決手段】 有機化合物層を下記一般式 [1]

【外1】

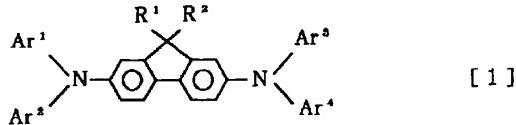


(式中、R¹、R² はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、A r¹、A r²、A r³、A r⁴ はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、A r¹、A r²、A r³、A r⁴ の少なくとも一つ以上は縮合芳香環である。) で示される化合物を用いて構成した発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式[1]

【外1】

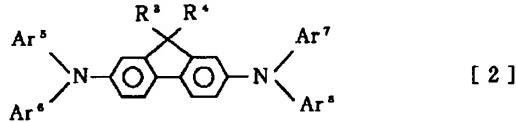


(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上は縮合芳香環である。)で示されることを特徴とするトリアリールアミン化合物。

【請求項2】 前記一般式[1]において、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上はナフチル基及びアンスリル基のうち少なくとも一種である請求項1記載のトリアリールアミン化合物。

【請求項3】 下記一般式[2]

【外2】

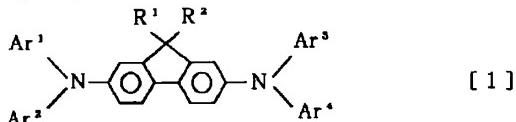


(式中、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。)で示されることを特徴とするトリアリールアミン化合物。

【請求項4】 前記一般式[2]において、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上はポリフェニル及びスチリル基のうち少なくとも一種である請求項3記載のトリアリールアミン化合物。

【請求項5】 一対の電極間に有機化合物層を配して構成される有機発光素子において、前記有機化合物層を下記一般式[1]

【外3】



(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン

原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上は縮合芳香環である。)で示される化合物を用いて構成したことを特徴とする発光素子。

【請求項6】 前記一般式[1]において、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上はナフチル基及びアンスリル基のうち少なくとも一種である請求項5記載の発光素子。

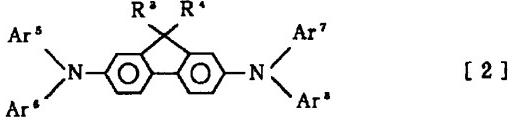
【請求項7】 前記有機化合物層の厚みが2ミクロンより薄い請求項5に記載の発光素子。

【請求項8】 前記有機化合物層の厚みが0.05～0.5ミクロンの範囲にある請求項7に記載の発光素子。

【請求項9】 前記有機化合物層をホール輸送層あるいは、発光層として用いる請求項5に記載の発光素子。

【請求項10】 一対の電極間に有機化合物層を配して構成される有機発光素子において、前記有機化合物層を下記一般式[2]

【外4】



(式中、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。)で示される化合物を用いて構成したことを特徴とする発光素子。

【請求項11】 前記一般式[2]において、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上はポリフェニル及びスチリル基のうち少なくとも一種である請求項10記載の発光素子。

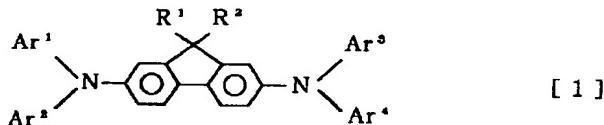
【請求項12】 前記有機化合物層の厚みが2ミクロンより薄い請求項10に記載の発光素子。

【請求項13】 前記有機化合物層の厚みが0.05～0.5ミクロンの範囲にある請求項12に記載の発光素子。

【請求項14】 前記有機化合物層をホール輸送層あるいは、発光層として用いる請求項10に記載の発光素子。

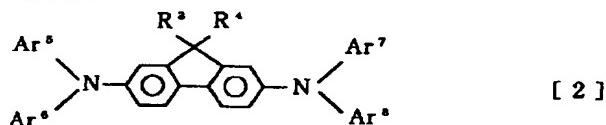
【請求項15】 一対の電極間に有機化合物層を配して構成される有機発光素子において、前記有機化合物層を

下記一般式 [1] 及び [2]
【外5】



(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上は縮合芳香環である。)

【外6】



(式中、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。)で示される化合物を用いて構成したことを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なトリアリールアミン化合物及び該化合物を用いた発光素子に関し、特に電界を印加することにより注入電荷を直接光エネルギーに変換できる電荷注入型発光素子に適用可能なトリアリールアミン化合物及び発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機材料の電界発光現象は1963年にポープ(Poppe)らによってアントラセン単結晶で観測され(J. Chem. Phys. 38 (1963) 2042)、それに続き1965年にヘルフリッヒ(Helfrich)とシュナイダー(Schneider)は注入効率の良い溶液電極系を用いる事により比較的強い注入型ELの観測に成功している(Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 229)。

【0003】それ以来、米国特許3,172,862号、米国特許3,173,050号、米国特許3,710,167号、J. Chem. Phys. 44 (1966) 2902、J. Chem. Phys. 58 (1973) 1542、あるいはChem. Phys. Let-

t. 36 (1975) 345等に報告されている様に、共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性化剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われた。ナフタレン、アンスラセン、フェナンスレン、テトラセン、ビレン、ベンゾビレン、クリセン、ビセン、カルバゾール、フルオレン、ピフェニル、ターフェニル、トリフェニレンオキサイド、ジハロビフェニル、トランヌースチルベン及び1,4-ジフェニルブタジエン等が有機ホスト物質の例として示され、アンスラセン、テトラセン、及びベンタセン等が活性化剤の例として挙げられた。しかしこれらの有機発光性物質はいずれも1μm以上をこえる厚さを持つ單一層として存在し、発光には高電界が必要であった。この為、真空蒸着法による薄膜素子の研究が進められた(例えばThin Solid Films 94 (1982) 171、Polymer 24 (1983) 748、Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773)。

【0004】しかし薄膜化は駆動電圧の低減には有効ではあったが、実用レベルの高輝度の素子を得るには至らなかった。

【0005】しかし近年タン(Tang)らは(Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913あるいは米国特許4,356,429号)、陽極と陰極との間に2つの極めて薄い層(電荷輸送層と発光層)を真空蒸着で積層したEL素子を考案し、低い駆動電圧で高輝度を実現した。この種の積層型有機ELデバイスはその後も活発に研究され、例えば特開昭59-194393号公報、米国特許4,539,507号、特開昭59-194393号公報、米国特許4,720,432号、

30 特開昭63-264692号公報、Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1467、特開平3-163188等に記載されている。

【0006】また更にJpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269、L713には、キャリア輸送と発光の機能を分離した3層構造のEL素子が報告されており、発光色を決める発光層の色素の選定に際してもキャリア輸送性能の制約が緩和され選択の自由度がかなり増し、更には中央の発光層にホールと電子(あるいは励起子)を有効に閉じ込めて発光の向上をはかる可能性も示唆される。

【0007】積層型有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子の作成には、一般に真空蒸着法が用いられているが、キャスティング法によてもかなりの明るさの素子が得られる事が報告されている(例えば、第50回応物学会学術講演会講演予稿集1006(1989)及び第50回応物学会学術講演会講演予稿集1041(1990))。

【0008】更には、ホール輸送化合物としてポリビニルカルバゾール、電子輸送化合物としてオキサジアゾール誘導体及び発光体としてクマリン6を混合した溶液か

ら浸漬塗布法で形成した混合1層型EL素子でもかなり高い発光効率が得られる事が報告されている(例えば、第38回応物関係連合講演会講演予稿集1086(1991))。

【0009】上述の様に有機ELデバイスにおける最近の進歩は著しく広汎な用途の可能性を示唆している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしそれらの研究の歴史はまだまだ浅く、未だその材料研究やデバイス化への研究は十分なされていない。現状では更なる高輝度の光出力や長時間の使用による経時変化や酸素を含む雰囲気气体や湿気などによる劣化等の耐久性の面に未だ課題がある。更にはフルカラーディスプレー等への応用を考えた場合の青、緑、赤の発光色相を精密に選択できる為の発光波長の多様化等の問題も未だ十分に解決されていない。

【0011】本発明の目的は、第一に極めて高効率で高輝度の光出力を有する発光素子に適用可能な有機化合物を提供することにある。

【0012】第二に発光波長に多様性があり、種々の発光色相を呈するとともに極めて耐久性の高い発光素子に適用可能な有機化合物を提供することにある。

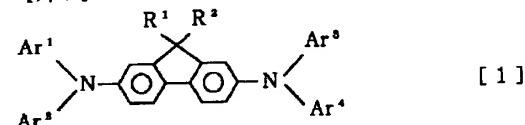
【0013】第三に製造が容易で比較的安価に提供でき、安全性の高い発光素子を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の別の目的は、下記一般式[1]。

【0015】

【外7】



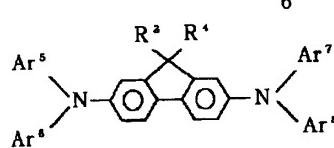
(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。)で示されることを特徴とするトリアリールアミン化合物を提供することにある。

【0016】本発明の更に別の目的は、下記一般式

[2]

【0017】

【外8】



(式中、R³、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わし、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸はそれぞれ同一であっても異なってもよい、置換もしくは未置換のアリール基またはヘテロ環基を表わす。但し、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、Ar⁸の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。)で示されることを特徴とするトリアリールアミン化合物を提供することにある。

【0018】本発明の更に別の目的は、一対の電極間に上述した一般式[1]及び[2]で示される化合物のうち少なくとも1つを配して構成される発光素子を提供することにある。

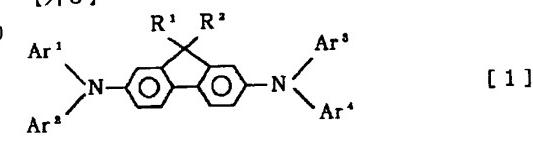
【0019】本発明によると、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは無機発光ダイオード等とは異なり、大面積、高分解能、薄型、軽量、高速動作可能な固体デバイスという特徴を有し、高度な要求を満たす有機発光素子を提供できる。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式[1]あるいは[2]で示される新規なトリアリールアミン化合物に特徴がある。

【0021】

【外9】



一般式[1]中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、アリール基のいずれかを表わす。

【0022】その具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、フェニル、ビフェニル、ナフチル等のアリール基等が挙げられる。

【0023】その具体的な置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、溴素原子のハロゲン原子、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、ベンジル、フェネチル、プロピルフェニル等のアラルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、モルホリノ等の置換アミノ基、フェニル、トルイル、ビフェニル、

ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基、ビリジル、チエニル、フリル、キノリル、カルバゾリル等のヘテロ環などが挙げられる。

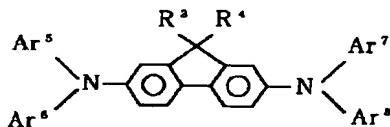
【0024】また、一般式〔1〕中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 は置換もしくは未置換のアリール基、ヘテロ環基を表わす。置換もしくは未置換のアリール基としては、例えばフェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフチル、アンスリル、フルオレンニル等が挙げられる。置換もしくは未置換のヘテロ環基の例としては、ビリジル、フリル、チエニル、カルバゾリル等のヘテロ環が挙げられる。

【0025】但し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 の少なくとも一つ以上は縮合芳香環である。縮合芳香環の具体的な例としては、ナフチル、アンスリル、アセナフテニル、フェナントリル、ナフタセニル、フルオランテニル等が挙げられる。さらにこれらの縮合芳香環は置換基を有してもよく、その具体的な置換基の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子のハログン原子、メチル、エチル、n-ブロビル、iso-ブロビル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、フェノキシ等のアルコキシ基、ベンジル、フェネチル、プロビルフェニル等のアラルキル基、ニトロ基、シアノ基、ジメチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、モルホリノ等の置換アミノ基、フェニル、トルイル、ビフェニル、ナフチル、アンスリル、ビレニル等のアリール基、

ビリジル、チエニル、フリル、キノリル、カルバゾリル等のヘテロ環などが挙げられる。

【0026】

【外10】



[2]

10 一般式〔2〕中、 R^3 、 R^4 は一般式〔1〕中の R^1 、 R^2 と同様である。また、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 は一般式〔1〕中の Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 と同様である。但し、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 の少なくとも一つ以上は炭素数12以上のπ共役系芳香族炭化水素である。炭素数12以上のπ共役系炭化水素の具体的な例としては、ビフェニル、p-ターフェニル、クォーターフェニル等のポリフェニル、スチリル、フェニルスチリル等のスチルベン誘導体が挙げられる。

20 27 次に、以下に一般式〔1〕および〔2〕で示される化合物についてその代表例を挙げる。但し、これらの化合物に限定されるものではない。

【0028】一般式〔1〕の例示化合物

【0029】

【外11】

(6)

特開2000-16973

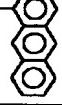
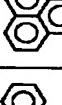
9

10

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
1	-H	-H		
2	-H	-H		
3	-H	-H		
4	-H	-H		

[0030]

【外12】

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
5	-H	-H		
				
6	-H	-H		
				
7	-H	-H		
				
8	-H	-CH ₃		
				

【0031】

30 【外13】

13

14

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
9	- H			
				
10	- H			
				
11				
				
12				
				

【0032】

【外14】

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
13	-CH ₃	-CH ₃		
				
14	-CH ₃	-CH ₃		
				
15	-CH ₃	-CH ₃		
				
16	-CH ₃	-CH ₃		
				

【0033】

【外15】

(10)

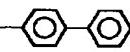
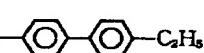
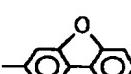
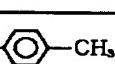
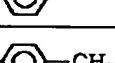
17

18

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
17	-CH ₃	-CH ₃		
18	-CH ₃	-CH ₃		
19	-CH ₃	-CH ₃		
20	-CH ₃	-CH ₃		

【0034】

【外16】

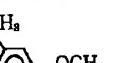
化合物 No	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
21	-CH ₃	-CH ₃		
				
22	-CH ₃	-CH ₃		
				
23	-CH ₃	-CH ₃		
				
24	-CH ₃	-CH ₃		
				

【0035】

【外17】

21

22

化合物 No	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
25	-CH ₃	-CH ₃		
				
26	-CH ₃	-CH ₃		
				
27	-CH ₃	-CH ₃		
				
28	-CH ₃	-CH ₃		
				

【0036】

【外18】

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
29	-CH ₃	-CH ₃		
30	-CH ₃	-CH ₃		
31	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		
32	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		

【0037】

【外19】

(14)

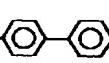
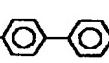
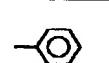
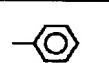
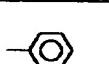
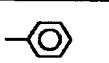
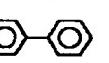
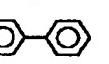
25

26

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
33	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		
34	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		
35	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅		
36	-C ₂ H ₇	-C ₂ H ₇		

【0038】

【外20】

化合物 Na	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
37	-C ₆ H ₅	-CH ₃		
				
38	-C ₆ H ₅			
				
39	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
				
40	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
				

【0039】

【外21】

29

30

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
41	-C ₆ H ₅ OCH ₃	-C ₆ H ₅ OCH ₃		
42	-C ₆ H ₁₇	-C ₆ H ₁₇		
43	-C ₆ H ₁₇	-C ₆ H ₁₇		
44	-C ₆ H ₁₇	-C ₆ H ₁₇		-CH ₃
				-CH ₃

【0040】

* * 【外22】

化合物 No.	R ¹	R ²	Ar ¹	Ar ²
			Ar ³	Ar ⁴
45	-C ₁₈ H ₃₇	-C ₁₈ H ₃₇		

【0041】一般式〔2〕の例示化合物

【0042】

40 【外23】

化合物 No.	R ^a	R ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
46	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
47	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
48	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		

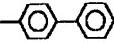
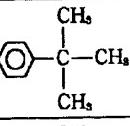
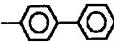
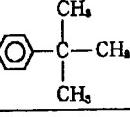
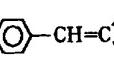
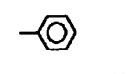
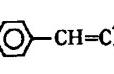
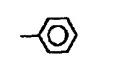
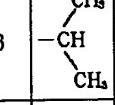
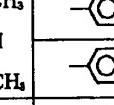
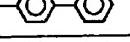
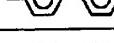
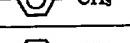
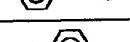
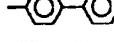
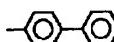
【0043】

20【外24】

化合物 No.	R ^a	R ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
49	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
50	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅		
51	-C ₆ H ₇	-C ₆ H ₇		
52	-CH ₃	-C ₆ H ₇		
53	-C ₆ H ₇			

【0044】

【外25】

化合物 No.	R ^a	R ^b	Ar ⁵	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
54	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	- 	- 
			- 	- 
55	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	- 	- 
			- 	- 
56			- 	- 
			- 	- 
57	-C ₆ H ₁₇	-C ₆ H ₁₇	- 	- 
			- 	- 
58	-C ₆ H ₁₇	-C ₆ H ₁₇	- 	- 
			- 	- 

【0045】

【外26】

化合物 No.	R ^a	R ^b	Ar ⁵	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
59	—C ₈ H ₁₇	—C ₈ H ₁₇		
60	—C ₁₈ H ₃₇	—C ₁₈ H ₃₇		
61	—CH ₃	—CH ₃		
62	—CH ₃	—CH ₃		
63	—CH ₃	—CH ₃		

【0046】

【外27】

37

38

化合物 No.	R ^a	R ^b	Ar ^c	
			Ar ^d	Ar ^e
64	-CH ₃	-CH ₃		
65	-CH ₃	-CH ₃		
66	-CH ₃	-CH ₃		
67	-CH ₃	-CH ₃		
68	-CH ₃	-CH ₃		

【0047】

30 【外28】

39

40

化合物 No.	R ³	R ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
69	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -CH ₃
			-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -CH ₃
70	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -
			-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -
71	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -CH ₃
			-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -	-C ₆ H ₄ -CH ₃
72	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Cl	-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Cl
			-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Cl	-C ₆ H ₄ -CH=C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Cl
73	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -Cl	-C ₆ H ₄ -
			-C ₆ H ₄ -CH=CH-C ₆ H ₄ -Cl	-C ₆ H ₄ -

[0048]

[外29]

41

42

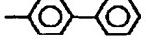
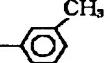
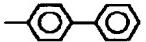
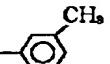
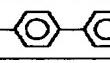
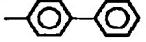
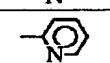
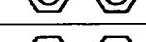
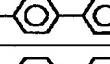
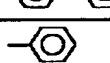
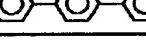
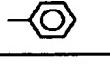
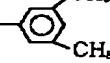
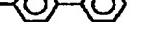
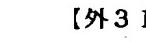
化合物 No.	R ³	R ⁴	Ar ⁶	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
74	-CH ₃	-CH ₃	-C(=O)-Ph-Ph-	-C(=O)-Thiophene-
			-C(=O)-Ph-Ph-	-C(=O)-Thiophene-
75	-CH ₃	-CH ₃	-C(=O)-Ph-Ph-	-C(=O)-Biphenyl-4-yl-
			-C(=O)-Ph-Ph-	-C(=O)-Biphenyl-4-yl-
76	-H	-H	-C(=O)-Ph-Ph-	-C(=O)-Ph-
			-C(=O)-Ph-	-C(=O)-Ph-
77	-H	-H	-C(=O)-Ph-CH=CH-Ph-	-C(=O)-Ph-
			-C(=O)-Ph-CH=CH-Ph-	-C(=O)-Ph-
78	-H	-H	-C(=O)-Ph-CH=C(=O)-Ph-	-C(=O)-Ph-
			-C(=O)-Ph-CH=C(=O)-Ph-	-C(=O)-Ph-

【0049】

【外30】

43

44

化合物 No.	R ^a	R ^b	Ar ^c	Ar ^d
			Ar ^e	Ar ^f
79	-H	-H	- 	- 
			- 	- 
80	-H	-H	- 	- 
			- 	- 
81	-H	-H	- 	- 
			- 	- 
82	-H	-CH ₃	- 	- 
			- 	- 
83	-H	-C ₆ H ₅	- 	- 
			- 	- 
84	-H		- 	- 
			- 	- 

【0050】

【外31】

45

46

化合物 No.	R ³	R ⁴	Ar ⁶	Ar ⁶
			Ar ⁷	Ar ⁸
85	-H	-Br		
86	-CH ₃	-CH ₃		
87	-CH ₃	-CH ₃		
88	-CH ₃	-CH ₃		
89	-CH ₃	-C ₆ H ₅		
90	-CH ₃	-C ₆ H ₅		

【0051】本発明の発光素子、例えば発光素子は、陽極及び陰極の間に挟持された一層または複数層の有機化合物からなる層を有し、前記有機化合物からなる層のうち少なくとも一層が前記一般式〔1〕または/および一般式〔2〕で示される化合物を含有することを特徴とする。

【0052】本発明の発光素子においては、上述の様な一般式〔1〕または/および一般式〔2〕で示される化合物を真空蒸着法や溶液塗布法等により陽極及び陰極の間に形成する。その有機層の厚みは2μmより薄く、好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.05～0.5μmの厚みに薄膜化する事が好ましい。

【0053】以下、図面に沿って本発明を更に詳細に説明する。

【0054】図1は本発明の発光素子の一例を示す断面図である。図1は基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4を順次設けた構成のものである。ここで使用する電界発光素子はそれ自体でホール輸送能、エレクトロン輸送能及び発光性の性能を單一で有している場合や、それぞれの特性を有する化合物を混ぜて使う場合に有用である。

【0055】図2は本発明の発光素子の他の例を示す断面図である。図2は基板1上に陽極2、ホール輸送層

5、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。この場合は発光物質はホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の機能を有している材料をそれぞれの層に用い、発光性の無い単なるホール輸送物質あるいは電子輸送物質と組み合わせて用いる場合に有用である。また、この場合、発光層3はホール輸送層5および電子輸送層6からなる。

【0056】図3は本発明の発光素子の他の例を示す断面図である。図3は基板1上に陽極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層6及び陰極4を順次設けた構成のものである。これはキヤリヤ輸送と発光の機能を分離したものであり、ホール輸送性、電子輸送性、発光性の各特性を有した化合物と適時組み合わせて用いられ極めて材料の選択の自由度が増すとともに、発光波長を異にする種々の化合物が使用出来る為、発光色相の多様化が可能となる。また更に中央の発光層にホールと電子（あるいは励起子）を効果的に閉じ込めて発光効率の向上を図る事も可能になる。

【0057】図4は本発明の発光素子の他の例を示す断面図である。

【0058】図4は基板1上に陽極2、ホール注入輸送層7、ホール輸送層5、電子輸送層6、及び陰極4を順次設けた構成のものである。

【0059】この構成ではホール注入輸送層を有することにより、陽極からのホール注入性能を向上させ、より高効率で長時間の駆動にも耐えうることも可能になる。また、図4の構成をとる場合、ホール輸送層かあるいは電子輸送層のいずれか一方／または両方が発光層として作用する。

【0060】本発明に用いられる一般式[1]または／および一般式[2]で示される化合物は、従来の化合物に比べいずれも極めて発光特性の優れた化合物であり、必要に応じて図1～図4のいずれの形態の電界発光素子でも使用する事が可能である。

【0061】また、本発明に用いられる一般式[1]または／および一般式[2]で示される化合物は、構造によりホール輸送性あるいは電子輸送性のいずれかあるいは両方の性能を有し、図1～図4のいずれの形態の場合でも、前記一般式[1]および一般式[2]で示される化合物は、一般式[1]で示される化合物のみを単独でまたは2種類以上使用してよく、一般式[2]で示される化合物のみを単独でまたは2種類以上使用してよく、*

*あるいはそれらの一般式[1]および一般式[2]で示される化合物の単独または2種類以上を併用して使用してもかまわない。

【0062】本発明においては、発光層構成成分として前記一般式[1]または／および一般式[2]で示される化合物を用いるものであるが、必要に応じて電子写真感光体分野等で研究されているホール輸送性化合物やこれ迄知られているホール輸送性発光体化合物（例えば表1～5に示される化合物等）あるいは電子輸送性化合物やこれ迄知られている電子輸送性発光体化合物（例えば表6～9に挙げられる化合物）と一緒に使用する事も出来る。

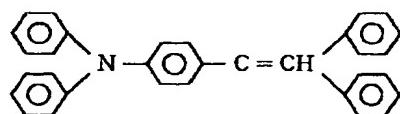
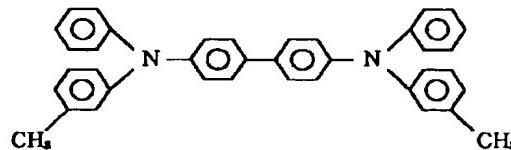
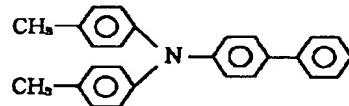
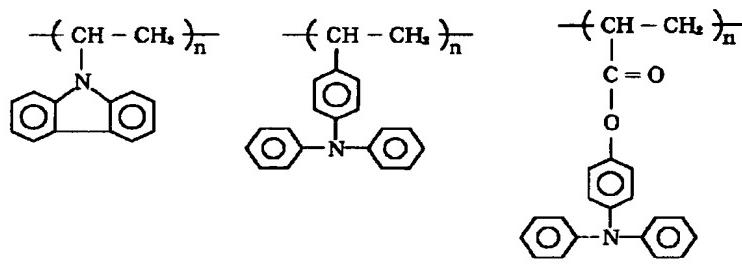
【0063】また、表10には、ドーバント色素の例を示すが、この色素は微量を発光層にドープすることにより、発光効率を大幅に向上させたり、発光色を変化させることが可能なものとして用いられる。

【0064】

【表1】

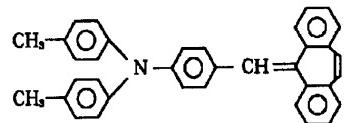
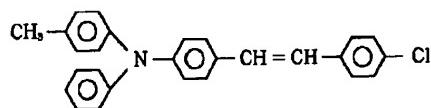
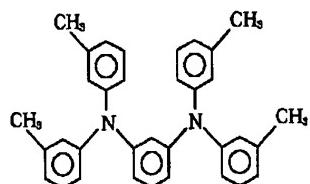
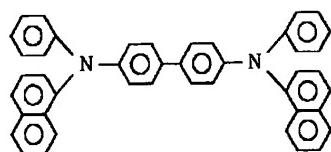
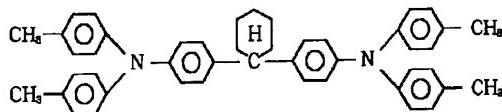
ホール輸送性化合物

ホール輸送体



【0065】

【表2】

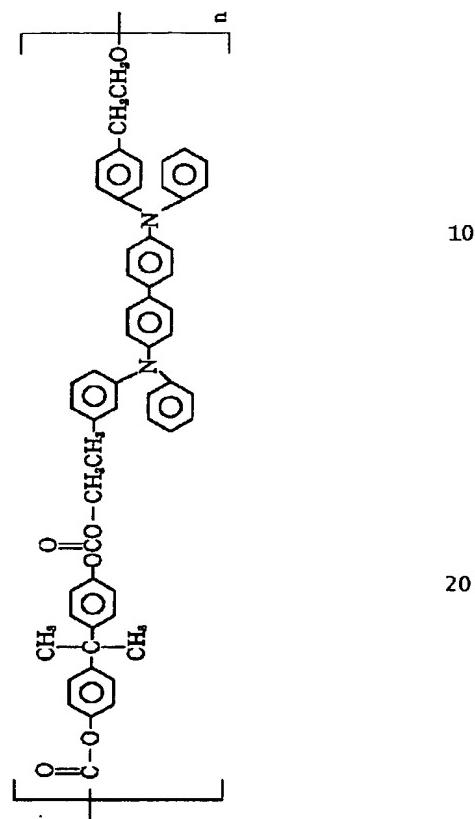
ホール輸送性化合物

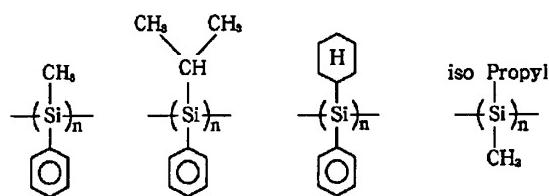
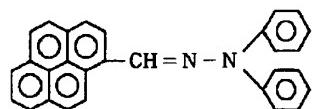
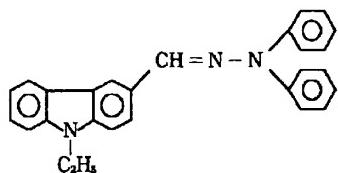
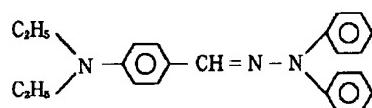
【0066】

【表3】

51
ホール輸送性化合物

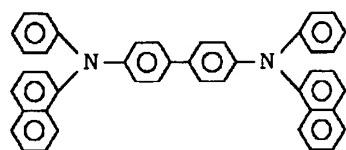
【0067】
【表4】



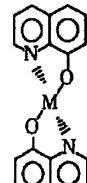
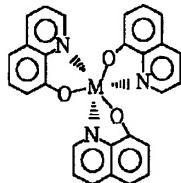
ホール輸送性化合物

【0068】

【表5】

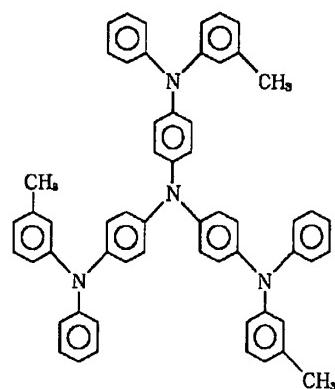
ホール輸送性化合物

30

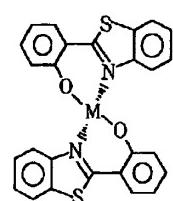
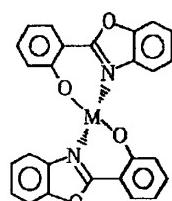


M : Al, Ga

M : Zn, Mg, Be



40



M : Zn, Mg, Be

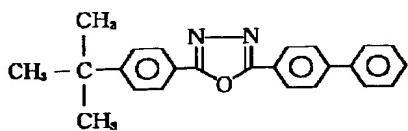
M : Zn, Mg, Be

【0069】

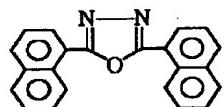
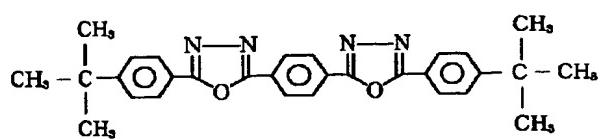
55

【0070】

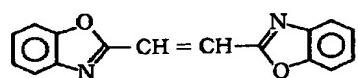
【表7】

電子輸送性化合物

10



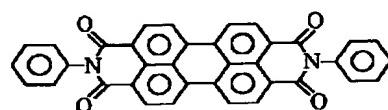
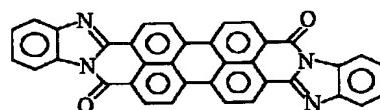
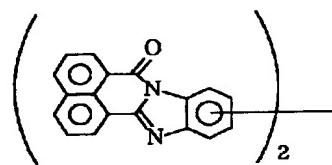
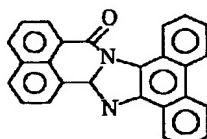
20



【0071】

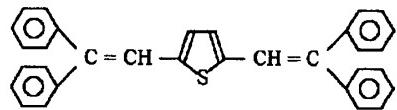
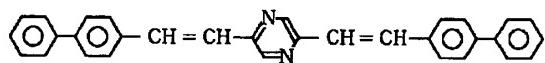
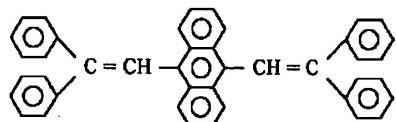
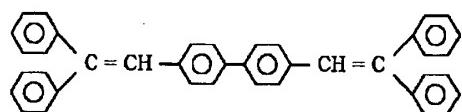
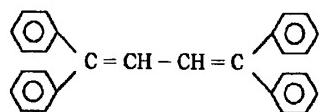
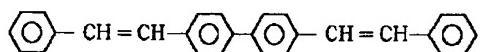
【表8】

56
電子輸送性化合物



【0072】

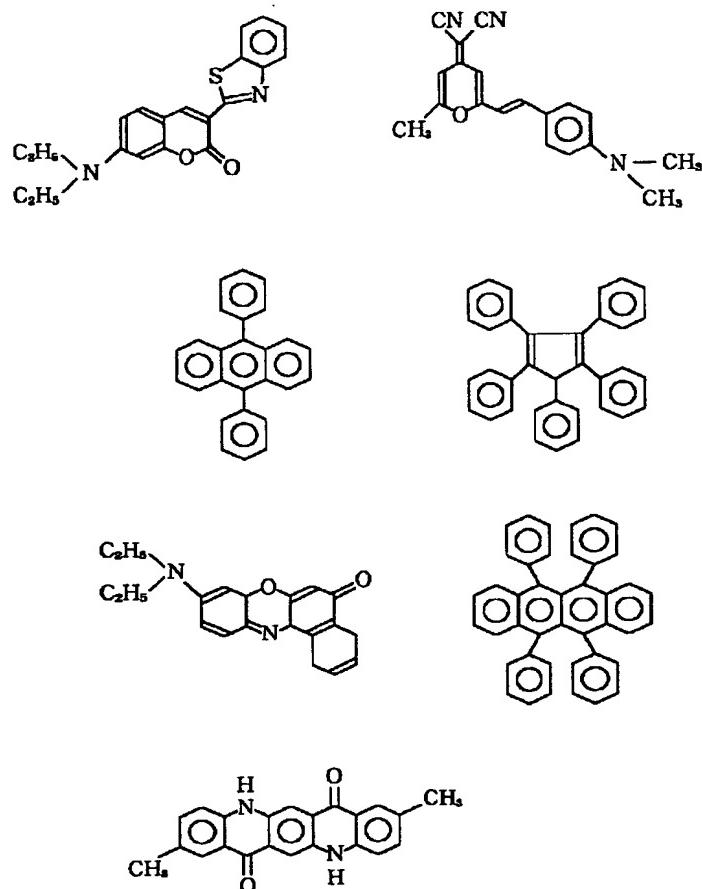
【表9】

電子輸送性化合物

【0073】

【表10】

ドーパント色素



【0074】本発明の発光素子において、一般式[1]または/および一般式[2]で示される化合物を含有する層およびその他の有機化合物からなる層は、一般には真空蒸着あるいは適当な接着性樹脂と組み合わせて薄膜を形成する。

【0075】上記接着剤としては広範囲な接着性樹脂より選択でき、例えばポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独または共重合体ポリマーとして1種または2種以上混合して用いても良い。

【0076】陽極材料としては仕事関数がなるべく大きなものが良く、例えば、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、レニウム、イリジウムやこれらの合金、あるいは酸化錫、酸化錫インジウム(ITO)、ヨウ化銅が好ましい。またポリ(3-メチルチオフェン)、ポリフェニレンスルフィドあるいはポリビロール等の導電性ポリマーも使用出来る。

【0077】一方、陰極材料としては仕事関数が小さな銀、鉛、錫、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、インジウム、クロムあるいはこれらの合金が用いられる。

【0078】また、陽極及び陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において50%より多くの光を透過する事が好ましい。

【0079】また、本発明で用いる透明性基板としては、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。

【0080】

【実施例】以下、合成例と実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

【0081】合成例

N, N, N', N' -テトラ-(1-ナフチル)-2, 7-ジアミノ-9, 9-ジメチルフルオレンの合成
100m1ナスフラスコに、2, 7-ジアミノ-9, 9-ジメチルフルオレン2. 24g(10mmol)、1-ヨードナフタレン15. 22g(60mmol)、炭酸カリウム6. 91g(50mmol)、銅粉12. 71g(200mmol)およびオルトジクロロベンゼン50m1を仕込み冷却管を付けて、24時間還流攪拌を続けた。

【0082】飯能液を冷却後、濾過し、減圧下でオルトジクロロベンゼンを濃縮除去した。濃縮液にアセトン3m lを加えて粗製結晶を析出させて濾取した。

【0083】得られた粗製結晶をシリカゲルカラムを用いてトルエン/ヘキサン混合溶媒で精製することにより、例示化合物No. 13の構造式で示されるN,N',N'-テトラ-(1-ナフチル)-2,7-ジアミノ-9,9-ジメチルフルオレンの淡黄色微細結晶6.13g(収率84.1%)が得られた。

【0084】バーキン・エルマー社製の示差走査熱量計(Pyris1)を用いて、得られた化合物の融解温度(T_m)及びガラス転移温度(T_g)を測定した。

【0085】この結晶 T_m: 331.0~332.7°C, T_g: 169°Cであった。

【0086】また、日本分光社製のFT-IR測定装置(FT-IR-420)を用いて、KBr錠剤法にてIR測定を行った。得られたIRチャートを図5に示す。

【0087】実施例1

ガラス基板上に酸化スズ-インジウム(ITO)をスパッタ法にて100nmの膜厚で製膜したものを透明支持基板として用いた。この透明支持基板を洗浄後、前記例示化合物No. 12を65nmの膜厚で製膜した。その上にアルミキノリノールを65nmの膜厚で製膜し、さ*

* さらにMg:Agの原子比が10:1の金属電極を真空蒸着で形成することにより発光素子を作成した。なお蒸着時の真空度は3~4×10⁻⁶torr、製膜速度は有機層については0.2~0.3nm/sec、金属電極については2.0nm/secとした。

【0088】このようにして得られた素子に、ITO電極を陽極、Mg/Ag電極を陰極として直流電流を印加すると、10Vの印加電圧において175mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、5300cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0089】また、窒素雰囲気下で電流密度を3.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加した場合、初期輝度160cd/m²から100時間後140cd/m²となり輝度の劣化は非常にすくなかった。

【0090】実施例2~6

上記実施例1でもちいたい例示化合物No. 12の代わりに前記例示化合物No. 21, 36, 47, 72, 88を用いた他は実施例1と同様に素子を作成した。

【0091】前記例示化合物を用いた素子の性能結果を20以下表11に示す。

【0092】

【表11】

表 11

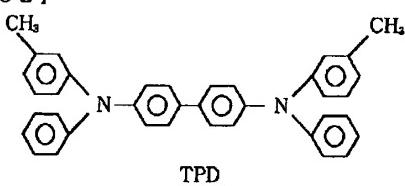
実施例	例示化合物	初期		100時間後	
		印加電圧(V)	輝度(cd/m ²)	印加電圧(V)	輝度(cd/m ²)
2	21	5.3	350	5.9	345
3	36	6.7	275	7.8	280
4	47	4.8	345	5.7	330
5	72	4.9	550	5.5	530
6	88	5.7	450	6.8	450

【0093】比較例1

上記実施例1で用いた例示化合物No. 12の代わりに、下記構造式の化合物を用いた他は実施例1と同様に素子を作成した。

【0094】

【外32】



【0095】このようにして得られた素子に、ITO電極を陽極、Mg/Ag電極を陰極として直流電流を印加すると、15Vの印加電圧において15mA/cm²の

電流密度で電流が素子に流れ、35cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0096】また、窒素雰囲気下で電流密度を27mA/cm²に保ち100時間電圧を印加した場合、初期輝度100cd/m²から100時間後8cd/m²となつた。

【0097】実施例1~6および比較例1から明らかのように、本発明の化合物は比較化合物に比べて輝度および寿命において極めて優れていることがわかる。

【0098】実施例7

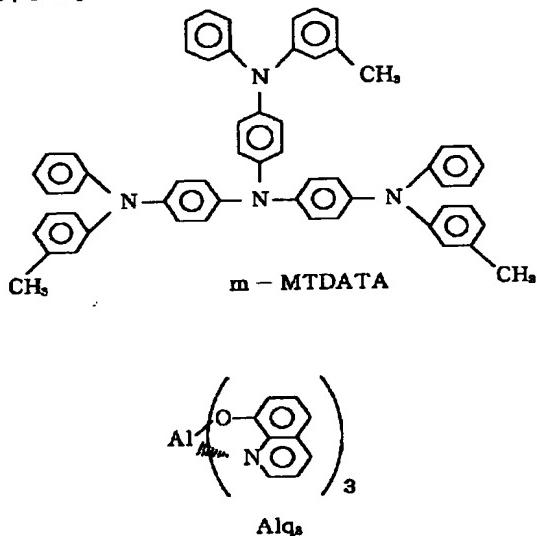
図4に示す様な発光素子を作成した。

【0099】ガラス基板1上に酸化スズ-インジウム(ITO)(陽極2)をスパッタ法にて100nmの膜厚で製膜したものを透明支持基板として用いた。この透明支持基板を洗浄後、下記に示されるm-MT DATA

を20nmの膜厚で製膜し(ホール注入輸送層7)、その上に前記例示化合物No.32を50nmの膜厚で製膜し(ホール輸送層5)、さらに下記に示される電子輸送化合物(A1q₃)を65nmの膜厚で製膜した(電子輸送層6)。その上にアルミニウムからなる金属電極(陰極4)を150nmの膜厚で形成して素子を作成した。

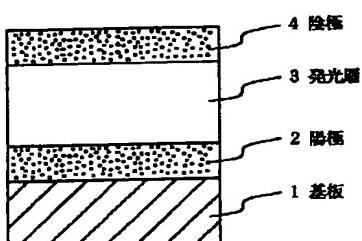
【0100】

【外33】

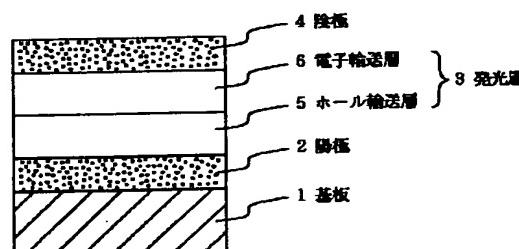


【0101】このようにして得られた素子に、ITO電*

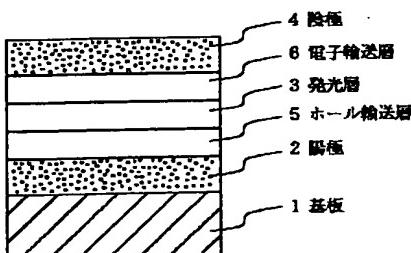
【図1】



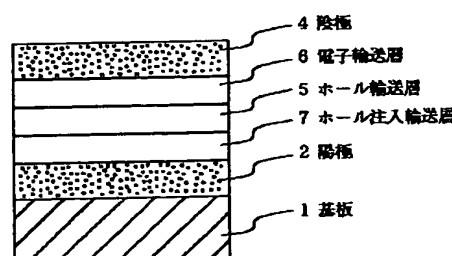
【図2】



【図3】



【図4】



*極を陽極、A1電極を陰極として直流電流を印加すると、5Vの印加電圧において10mA/cm²の電流密度で電流が素子に流れ、576cd/m²の輝度で緑色の発光が観測された。

【0102】また、窒素雰囲気下で電流密度を3.0mA/cm²に保ち100時間電圧を印加した場合、初期輝度265cd/m²から100時間後250cd/m²となり輝度の劣化は非常にすくなかった。

【0103】

10 【発明の効果】以上説明した様に、本発明の一般式[1]または/および一般式[2]で示される化合物を用いた発光素子は、低い印加電圧で極めて輝度の高い発光を得ることができ且つ耐久性にも極めて優れている。
【0104】また素子の作成も真空蒸着あるいはキャスティング法等で作成でき比較的安価で大面積の素子を容易に作成する事が可能である。

【図面の簡単な説明】

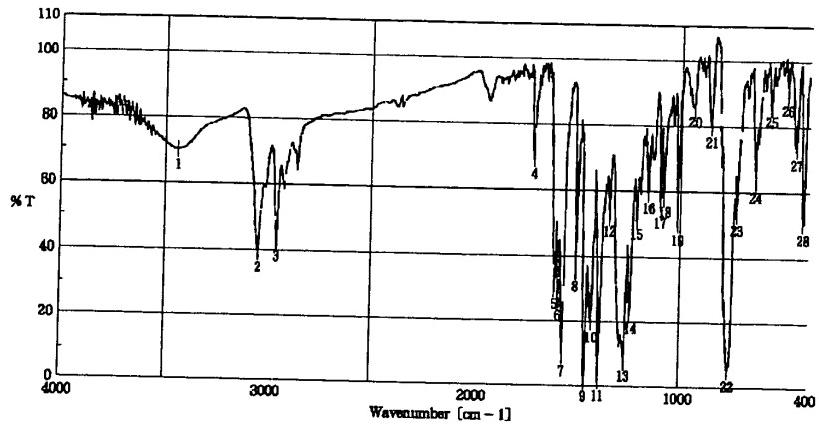
【図1】本発明の発光素子の一例を示す断面図である。

【図2】本発明の発光素子の他の例を示す断面図である。

20 【図3】本発明の発光素子の他の例を示す断面図である。
【図4】本発明の実施例7の発光素子を示す断面図である。

【図5】本発明の有機化合物の1例についてのIRチャートである。

【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク(参考)
C 0 7 D 307/91		C 0 7 D 307/91	
C 0 9 K 11/06	6 2 0	C 0 9 K 11/06	6 2 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B
33/22		33/22	D

(72)発明者 橋本 雄一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内	(72)発明者 真下 精二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
	(72)発明者 浦川 伸一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内